

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-48852

(43)公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.Cl.
C 08 G 73/12

識別記号
NTH

庁内整理番号
F I
C 08 G 73/12

技術表示箇所
NTH

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全15頁)

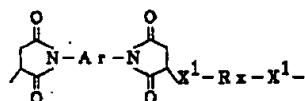
(21)出願番号 特願平7-261029
(22)出願日 平成7年(1995)9月14日
(31)優先権主張番号 特願平7-155473
(32)優先日 平7(1995)5月31日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋1丁目5番15号
(72)発明者 岡 修
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内
(72)発明者 橋本 武司
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内
(72)発明者 西ヶ谷 剛
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所電子材料事業部内
(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 新規なポリイミド及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可携性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供する。 *



[式中、Arは芳香環を有する二価の基、Rxはベンゼン環を2~6個有する二価の基、C2~20のアルキレン、エーテル又はジメチルシロキサン、X¹はNH、N

* 【解決手段】 下記一般式(A)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド類。

【化1】

(A)

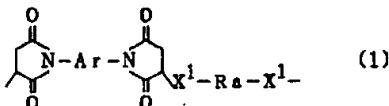
R (RはC1~4のアルキル基又はアルコキシ基)又はS.]

1

【特許請求の範囲】

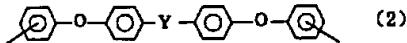
【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化1】



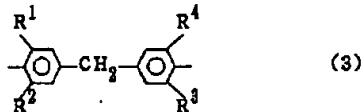
[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【化2】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

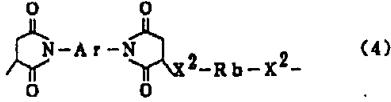
【化3】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】 下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化4】



[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂-CH₂-(OCH₂-CH₂)ₙ- (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₃-O]ₖ-Si(CH₃)₃-O- (ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH₂-O-C(H₃)₃-H₄-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

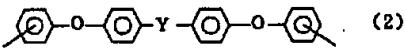
【化5】



またはSを示す。]

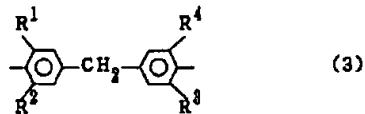
2

【化6】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化7】

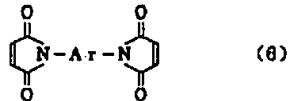


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

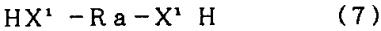
【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【化8】

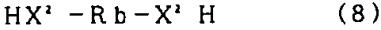


(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)



【式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。



【式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂-CH₂-(OCH₂-CH₂)ₙ- (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₃-O]ₖ-Si(CH₃)₃-O- (ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH₂-O-C(H₃)₃-H₄-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化9】



またはSを示す。]

またはSを示す。]

またはSを示す。]

【請求項6】一般式(6)で表されるビスマレイドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、N, N'-(4, 4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイドに代表されるビスマレイド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得られるポリマレイミド-ポリアミンは、含浸ワニス、積層板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一般に、これらのビスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好なものであるが、可撓性を付与させることが困難なものであり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン及びN, N-ジメチルアセトアミド等の高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミド-ポリアミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている(1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

【0004】

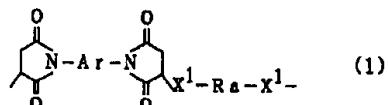
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可

撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

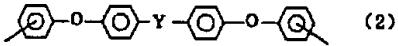
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】

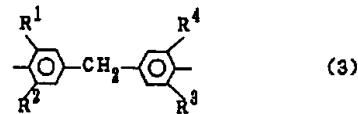


【化11】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO2-、または-C(CH3)n-を示す。)

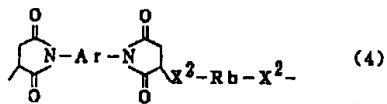
【化12】



(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

30 【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化13】



50 【化14】

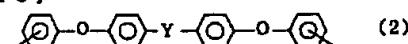
表されるジメチルシロキサン基を表し、 X' は NH 、 N
 R (ただし、 R は炭素数1～4のアルキル基または炭素
 数1～4のアルコキシ基を示す。)。

【化18】



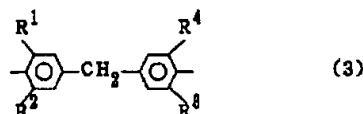
またはSを示す。]

【化15】



(式中、 Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または
 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-$ を示す。)

【化16】

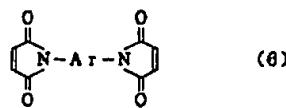


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数1
 ～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を
 示す。)

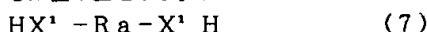
【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式
 (1) で表される構造単位及び一般式(4)で表される
 構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が
 4,000～200,000のポリイミドである。この
 ポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の
 比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温
 度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式
 (6) で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で
 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させること
 により製造することができる。

【化17】

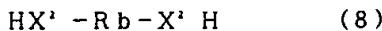


(式中、 A_r は一般式(2)及び一般式(3)で表され
 る二価の基を示す。)



[式中、 R_a はベンゼン環を2～6個有する二価の基を
 表し、 X' は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1～4の
 アルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示
 す。) またはSを示す。]

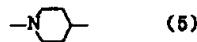
【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式
 (6) で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で
 表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させること
 により製造することができる。



[式中、 R_b は炭素数2～20のアルキレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ($\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$) $_n$ (nは1～8の整数で
 ある。) で表されるエーテル鎖または $-\text{R}' - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{R}' -$ (た
 だし、 R' は炭素数1～10のアルキル基または $-\text{CH}_2-\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$ 、 $-\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$ 、 $-$ を示し、 m は1～20の整数である。)

10 表されるジメチルシロキサン基を表し、 X' は NH 、 N
 R (ただし、 R は炭素数1～4のアルキル基または炭素
 数1～4のアルコキシ基を示す。)。

【化18】



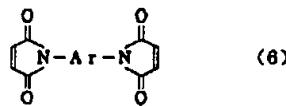
またはSを示す。]

上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表される
 ビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般
 式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反
 応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイ
 ミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の
 热可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)における X' 及び一般式
 (4)における X' が NH であるときには、ポリイミド
 鎮中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシ
 アノート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応
 性のポリイミド樹脂、热硬化性のポリイミド樹脂、光硬
 化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。

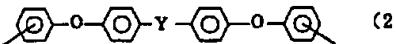
【0011】
 【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい
 て詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリ
 イミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)
 で表されるビスマレイミドとしては、式中の A_r が下記
 一般式(2)または下記一般式(3)で表されるものであ
 り、マレイミド基を分子内に2個有する化合物であ
 る。

【化19】



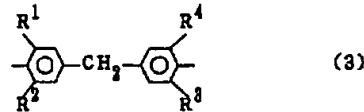
30 (式中、 A_r は一般式(2)及び一般式(3)で表され
 る二価の基を示す。)

【化20】



(式中、 Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ ま
 たは $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-$ を示す。)

【化21】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数1
 ～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を
 示す。)

【0012】上記のビスマレイミドとしては、具体例に
 50 は、次のようなものを挙げることができる。 A_r が一般

式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。また、Arが一般式(3)で表されるビスマレイミドとしては、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジブチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-エチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジプロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジイソプロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジブチロキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-2, 5-ジエトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

【0013】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

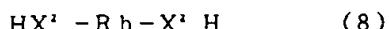
一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-CH₂-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂、-C(CF₃)₂、-等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級アミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級アミンの場合とがある。一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'

7
-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-(イソプロピリデン)ジアニリン、3, 3'-(イソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[2-(4-アミノフェニル)プロパン]ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。
【0015】また、一般式(7)で表される化合物が第2級ジアミンである具体例としては、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基X¹がメルカブト基であるジチオールとしては、3, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル、4, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。
【0016】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基で

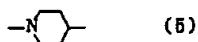
9

あるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、R_bは炭素数2～20のアルキレン基、-CH_nCH₂(OCH₂CH₂)_n-（ただし、nは1～8の整数である。）で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]Si(CH₃)₂-R'（ただし、R'は炭素数1～10のアルキル基または-CH₂OC₂H₅-を示し、mは1～20の整数である。）で表されるジメチルシロキサン基を表し、X²はNH、NR（ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）。

【化22】



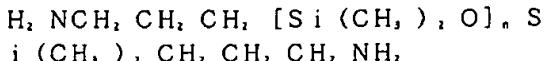
またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X²がNHである第1級アミンの場合と、X²がNR（Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。）である第2級アミンの場合と、X²が下記式(5)である環状の第2級アミンの場合がある。

【化23】



【0017】一般式(8)で表される化合物において、第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン、1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサウンデカン、1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(10-アミノデシル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示されるα,ω-ビス(3-アミノプロビル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。



（式中、nは3または7である。）

【0018】一般式(8)で表される化合物において、官能基X²がNRで表される第2級ジアミンとしては、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルプロピレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルオクタメチレンジアミン、N,N'-ジメチルデカメチレンジアミン、N,

N'-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルデカメチレンジアミン等を挙げることができる。また、その官能基X²が環状の第2級アミンである具体例としては、1,3-ジ(4-ビペリジル)プロパン、1,4-ジ(4-ビペリジル)ブタン、1,6-ジ(4-ビペリジル)ヘキサン、1,8-ジ(4-ビペリジル)オクタン、1,10-ジ(4-ビペリジル)デカタン等を挙げができる。さらに、一般式(8)で表される化合物において、官能基X²がメルカブト基であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

【0019】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000～200,000の範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000～100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。なお、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex 80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0020】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリプチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、-10～200°C、好ましくは0～130°Cの温度範囲で1～48時間反応させることによって得ることができる。特に、ビスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応性が高いために、反応温度は0～50°Cの比較的低温であることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒であるか、またはN-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪

50 酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-ト

ルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイミドの反応が制御できることから、不溶性のポリイミドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成させることができない。また、これらの溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニトロペンゼン等を混合して用いることも可能である。本発明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジオールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポリイミドを製造することができるが、必要に応じて、いずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させることによりポリイミドを製造することも可能である。

【0021】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン

10 (THF) 及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0024】実施例2

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0025】実施例3

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0026】実施例4

50 2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロ

【0023】このポリイミドの有機溶媒による溶解性

ロパン28.53g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0027】実施例5

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1717cm^{-1} 及び 1789cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例6

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,5-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例7

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブ

ロパン28.53g(50ミリモル)と1,6-ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.6g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例8

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0031】実施例9

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)とN,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収率85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1716cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例10

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3-ジ

15

(4-ビペリジル) プロパン9. 32 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30. 0 g (收率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例11

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12 g (50ミリモル)と1, 10-ジアミノデカン8. 62 g (50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0 g (收率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例12

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12 g (50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12. 43 g (50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32. 0 g (收率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1790 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例13

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 5-ジオキサオクタン9. 11 g (5

16

0ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを、触媒としてトリエチルアミン1 mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30. 0 g (收率96%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例14

ビス(4-マレイミド-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12 g (50ミリモル)と1, 6-ジメルカブトヘキサン7. 51 g (50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを触媒として、トリエチルアミン1 mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0 g (收率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例15

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53 g (50ミリモル)と3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10. 01 g (50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、反応温度を100°Cにした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38. 0 g (收率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル

-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0038】実施例16

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0039】実施例17

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とジ(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン14.12g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例18

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とジ(4-アミノ-2,5-ジメチルフェニル)メタン12.7g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41.0g

(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0041】実施例19

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とジ(4-アミノ-2,5-ジエチルフェニル)メタン15.5g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44.0g(収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例20

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルスルホン12.42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34.0g(収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例21

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノベンズアニリド11.37g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39.5g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典

19

型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例22

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例23

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソブロビル]ベンゼン17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0046】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソブロビル]ベンゼン17.23g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、17

50

20

05 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル18.42g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例26

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0049】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認めら

れ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例28

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン8.71g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0g(收率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル12.22g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(收率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例30

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル10.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33.0g(收率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラ

ス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0053】実施例31

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン21.63g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(收率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン25.93g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド52.0g(收率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例33

4, 4'-ビス(m-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノ27.83g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.0g(收率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1788 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それ

らの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例34

ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド28.03g(50ミリモル)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.5g(収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1720cm⁻¹及び1790cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0057】実施例35

4,4'-ビス(m-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノ29.63g(50ミリモル)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1788cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例36

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41.0g(収率9.5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び

により、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位からなるポリイミド(第三のポリイミド)42.0g(収率9.3%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレンオール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0059】実施例37

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,5-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41.0g(収率9.5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0060】実施例38

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス

(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6. 21 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 mL中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン4. 96 g (25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈澱を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド37. 0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例39

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)ブ*

*ロバン28. 53 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 5-ジオキサオクタン4. 56 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 mL中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン4. 96 g (25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈澱を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド36. 0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0062】

【表1】

実施例	数平均分子量 (×10 ⁴)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
1	2. 83	77	360
2	2. 53	92	283
3	1. 55	150	280
4	2. 54	70	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2. 59	90	230
8	2. 03	81	270
9	2. 30	94	252
10	1. 22	158	280
11	2. 04	80	280
12	2. 22	75	280
13	8. 00	85	350
14	2. 89	100	230
15	1. 00	150	340
16	3. 57	151	884
17	1. 89	150	303
18	2. 56	160	300
19	2. 85	140	300
20	1. 08	130	290
21	2. 56	160	348
22	3. 64	190	356
23	3. 61	130	345
24	3. 28	160	350
25	2. 70	198	360

【0063】

【表2】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
26	2.89	192	314
27	2.73	156	320
28	2.29	202	362
29	1.33	160	320
30	2.01	160	330
31	1.89	180	325
32	2.56	160	320
33	2.22	120	300
34	2.34	120	270
35	2.47	110	280
36	5.01	142	248
37	3.80	100	356
38	4.39	124	356
39	8.54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex 80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析（窒素中、10°C/分で昇温）により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析（TGA）（窒素中、10°C/分で昇温）により測定したものである。

【0064】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)10月26日

【公開番号】特開平9-48852
 【公開日】平成9年(1997)2月18日
 【年通号数】公開特許公報9-489
 【出願番号】特願平7-261029
 【国際特許分類第6版】
 C08G 73/12 NTH
 【F I】
 C08G 73/12 NTH

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

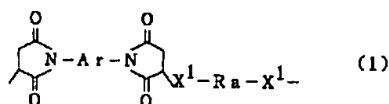
【書類名】明細書

【発明の名称】新規なポリイミド及びその製造方法

【特許請求の範囲】

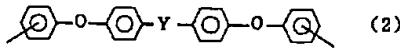
【請求項1】下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化1】



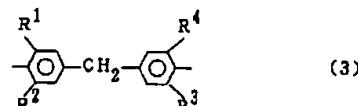
【式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。】

【化2】



【式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-または-C(CH₃)₂-を示す。】

【化3】

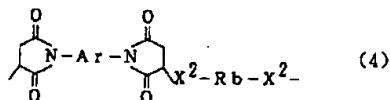


【式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1

~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。】

【請求項2】下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化4】



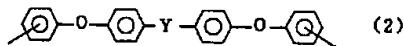
【式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂-CH₂-(OCH₂CH₂)-n(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'--[Si(CH₃)₂O]ₖSi(CH₃)₂、-R'(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH₂OC(H)₂H₃-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコサン基を示し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化5】



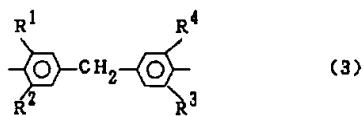
またはSを示す。】

【化6】



【式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-または-C(CH₃)₂-を示す。】

【化7】

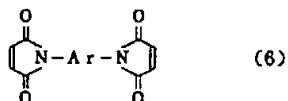


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。)

【請求項3】一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000～200,000であるポリイミド。

【請求項4】下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【化8】



(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

$H X^1 - R_a - X^1 H$ (7)

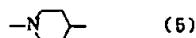
【式中、R_aはベンゼン環を2～6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR（ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）またはSを示す。】

【請求項5】一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

$H X^2 - R_b - X^2 H$ (8)

【式中、R_bは炭素数2～20のアルキレン基、 $-CH_2-CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ （ただし、nは1～8の整数である。）で表されるエーテル鎖または $-R'-[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2-$ （ただし、R'は炭素数1～10のアルキル基または $-CH_2OC_6H_4-$ を示し、mは1～20の整数である。）で表されるジメチルシリコキサン基を表し、X²はNH、NR（ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）、

【化9】



またはSを示す。】

【請求項6】一般式(6)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、N,N'-(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドに代表されるビスマレイミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得られるポリマレイミド-ポリアミンは、含浸ワニス、積層板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一般に、これらのビスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好なものであるが、可撓性を付与させることが困難なものであり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミド等の高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミド-ポリアミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている（1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932～940頁及びその引用文献）。この文献には、ビスマ(4-マレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。の中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

【0004】

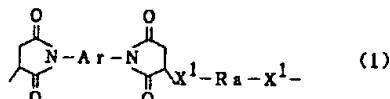
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ

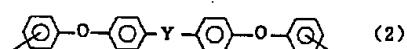
ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】



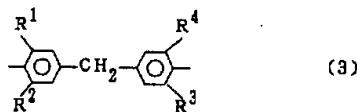
[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X1はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]またはSを示す。]

【化11】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO2-、または-C(CH3)2-を示す。)

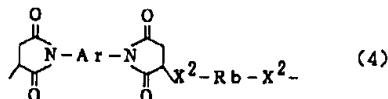
【化12】



(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化13】



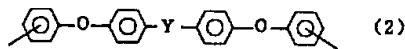
[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH2、CH2(OCH2、CH2)n-(
(ただし、nは1~8の整数である。))で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH3)2-O]m-Si(CH3)2-
(
-R'-
(
-R'是炭素数1~10のアルキル基または-CH2OCnH2n-
-表示し、m
是1~20の整数である。))で表されるジメチルシリコン基を示し、X2是NH、NR(R是炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)]

【化14】



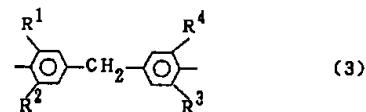
またはSを示す。]

【化15】



(式中、Y是-O-、-CO-、-S-、-SO2-、または-C(CH3)2-、-を示す。)

【化16】

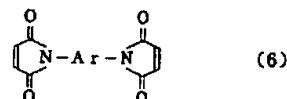


(式中、R1、R2、R3、R4は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

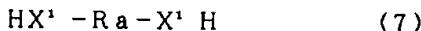
【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化17】

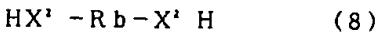


(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)



[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X1はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。



[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH2、CH2(OCH2、CH2)n-(
(
-Rb-
(
-Rb是炭素数1~10のアルキル基または-CH2OCnH2n-
-表示し、n
是1~8の整数で

ある。)で表されるエーテル鎖または $-R' - [Si(CH_3)_2 O]_m Si(CH_3)_2 - R'$ (ただし、 R' は炭素数1~10のアルキル基または $-CH_2OC_6H_4-$ を示し、 m は1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコキサン基を表し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化18】



またはSを示す。]

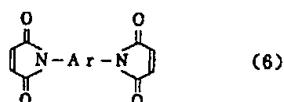
上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することができる。また、その中で、一般式(1)における X^1 及び一般式(4)における X^2 が NH であるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。

【0011】

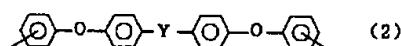
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)で表されるビスマレイミドは、式中の A_r が下記一般式(2)または下記一般式(3)で表されるものであり、マレイミド基を分子内に2個有する化合物である。

【化19】



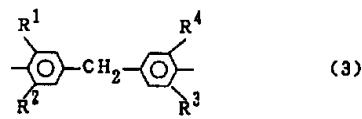
(式中、 A_r は一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

【化20】



(式中、 Y は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ を示す。)

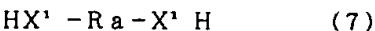
【化21】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0012】上記のビスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。 A_r が一般式(2)で表されるビスマレイミドとしては、 $4,4'-$ ピス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテル、 $4,4'-$ ピス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、 $4,4'-$ ピス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、 $2,2'$ -ピス(p -マレイミドフェノキシフェニル)プロパン、 $2,2'-$ ピス(m -マレイミドフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。また、 A_r が一般式(3)で表されるビスマレイミドとしては、ビス(4-マレイミド-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジブロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジイソブロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジブチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジブロボキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジイソブロボキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3-メトキシ-5-エトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

【0013】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、 R_a はベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。) またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性向上させるためには、一般式(7)中の R_a は、特に2個以上のベンゼン環が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(C$

H_3), $-$, $-C(CF_3)$, $-$ 等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

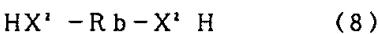
【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、 X^1 がNHである第1級ジアミンの場合と、 X^1 がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合がある。

【0015】一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエトキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-(イソブロピリデン)ジアニリン、3, 3'--(イソブロピリデン)ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソブロビル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソブロビル]ベンゼン、ビス[2-(4-アミノフェニル)プロビル]ベンゼン、1, 4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-(アミノフェノキシ)ビフェニル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル]スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、

4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0016】また、一般式(7)で表される化合物が第2級ジアミンである具体例としては、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基 X^1 がメルカブト基であるジチオールとしては、3, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル、4, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

【0017】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、 R_b は炭素数2~20のアルキレン基、 $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または $-R'-[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2-$ (ただし、 R' は炭素数1~10のアルキル基または $-CH_2OC_6H_4H_2-$ を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコサン基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

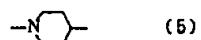
【化22】



またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、 X^1 がNHである第1級ジアミンの場合と、 X^1 がNR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合と、 X^1 が下記式(5)である環状の第2級ジアミンの場合とがある。

【化23】



【0018】一般式(8)で表される化合物において、第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサンデカン、1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(10-アミノデシル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示される α , ω -ビス(3-アミノプロビル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。

$H_nNCH_2CH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
(式中、nは3または7である。)

【0019】一般式(8)で表される化合物において、官能基X²がNRで表される第2級ジアミンとしては、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルプロピレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルオクタメチレンジアミン、N,N'-ジメチルデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることができる。また、その官能基X²が環状の第2級ジアミンである具体例としては、1,3-ジ(4-ビペリジル)ブロパン、1,4-ジ(4-ビペリジル)ブタン、1,6-ジ(4-ビペリジル)ヘキサン、1,8-ジ(4-ビペリジル)オクタン、1,10-ジ(4-ビペリジル)デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8)で表される化合物において、官能基X³がメルカプト基であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカプト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0020】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000の範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自体の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な

お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex 80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0021】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリプチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、-10~200°C、好ましくは0~130°Cの温度範囲で1~48時間反応させることによって得ることができる。特に、ビスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温であることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒であるか、またはN-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイミドの反応が制御できることから、不溶性のポリイミドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成させることができない。また、これらの溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロレン、ニトロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポリイミドを製造することができるが、必要に応じて、いずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させることによりポリイミドを製造することも可能である。

【0022】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、

p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホルン、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグラム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の耐熱性を有するものである。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを室温で導入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈澱を分離し、粉碎、洗浄及び乾燥させる工程を経ることにより、一般式(4)で表される構造単位からなるポリイミド(第二のポリイミド)34.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。

【0024】このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセート、ジグラム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可燃性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可燃性を示した。

【0025】実施例2

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹

に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可燃性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可燃性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0026】実施例3

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可燃性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可燃性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0027】実施例4

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可燃性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可燃性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例5

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の

二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例6

2, 2-ビス(*p*-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン 9. 11 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml とを、触媒としてトリエチルアミン 1 ml を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 37. 0 g (收率 9.8%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例7

2, 2-ビス(*p*-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 6-ジメルカブトヘキサン 7. 51 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml とを、触媒としてトリエチルアミン 1 ml を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 35. 6 g (收率 9.9%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0031】実施例8

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン 22. 12 g (50ミリモル) とオクタメチレンジアミン 7. 21 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 28. 0 g (收率 9.5%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。

重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例9

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン 22. 12 g (50ミリモル) と N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン 7. 21 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml を用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 25. 0 g (收率 8.5%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1716 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例10

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン 22. 12 g (50ミリモル) と 1, 3-ジ(4-ビペリジル) ブロバン 9. 32 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 30. 0 g (收率 9.5%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン 22. 12 g (50ミリモル) と 1, 10-ジアミノデカン 8. 62 g (50ミリモル) 及び *m*-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド 28. 0 g (收率 9.1%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。

度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例12

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718cm⁻¹及び1790cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,6-ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルアミン1mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、

その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0038】実施例15

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、反応温度を100°Cにした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0039】実施例16

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験

験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例17

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル) メタン14. 12g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42. 0g (収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0041】実施例18

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル) メタン12. 7g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41. 0g (収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例19

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル) メタン15. 5g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44. 0g (収率10.0%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例20

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン12. 42g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34. 0g (収率8.3%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例21

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノベンズアニリド11. 37g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39. 5g (収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例22

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53g (50ミリモル) と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブロバン20. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48. 0g (収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

を得た。

【0046】実施例23

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17. 23 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45. 0 g (収率98%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17. 23 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45. 0 g (収率98%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ピフェニル 18. 42 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 46. 0 g (収率98%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、

実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0049】実施例26

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 43. 0 g (収率99%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45. 0 g (収率98%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例28

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ) フルオレン 8. 71 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 37. 0 g (収率99%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ジアミノビフェニル 12. 22 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 38. 0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0053】実施例30

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル 10. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 33. 0 g (収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例31

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) とビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン 21. 63 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 49. 0 g (収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロブロバン 25. 93 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 52. 0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例33

4, 4' -ビス(3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフエノン 27. 83 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブロバン 20. 53 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 47. 0 g (収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1788 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0057】実施例34

ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド 28. 03 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブロバン 20. 53 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 47. 5 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1720 cm^{-1} 及び 1790 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例35

4, 4' -ビス(3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフ

エノン29. 63 g (50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20. 53 g (50ミリモル)及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1788 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例36

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53 g (50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6. 21 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10. 26 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. 0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシリノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、 100°C で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを 180°C に

折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0060】実施例37

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン4. 56 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10. 26 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41. 0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例38

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53 g (50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6. 21 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン4. 96 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド37. 0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0062】実施例39

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン4. 56 g (25ミリモル)とをm-クレゾール250 ml中に導入し、室

温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈澱を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド36.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0063】

【表1】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
1	2.33	77	360
2	2.53	92	233
3	1.55	150	280
4	2.54	70	290
5	2.89	66	390
6	3.51	77	335
7	2.59	90	230
8	2.03	81	270
9	2.30	94	252
10	1.22	158	280
11	2.04	80	280
12	2.22	75	280
13	3.00	85	350
14	2.89	100	230
15	1.00	150	340
16	3.57	151	334
17	1.89	150	303
18	2.56	160	300
19	2.85	140	300
20	1.08	130	290
21	2.56	180	348
22	3.64	190	356
23	3.61	130	345
24	3.28	180	350
25	2.70	198	360

【表2】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
26	2.89	192	314
27	2.73	156	320
28	2.29	202	362
29	1.33	160	320
30	2.01	160	330
31	1.89	130	325
32	2.56	160	320
33	2.22	120	300
34	2.34	120	270
35	2.47	110	280
36	5.01	142	243
37	3.80	100	356
38	4.39	124	356
39	3.54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex 80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析(窒素中、10°C/分で昇温)により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析(TGA)(窒素中、10°C/分で昇温)により測定したものである。

【0064】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかのように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年10月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

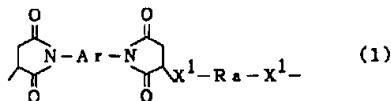
【書類名】明細書

【発明の名称】新規なポリイミド及びその製造方法

【特許請求の範囲】

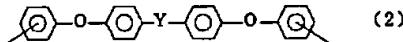
【請求項1】 下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化1】



[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

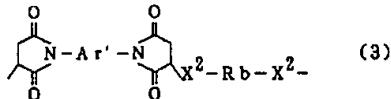
【化2】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【請求項2】 下記一般式(3)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化3】



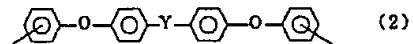
[式中、Ar'は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)ₙ-(-CH₂)n(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]ₖSi(CH₃)₂-R'-(-CH₂)n-R'(ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH₂OC(H₂)nH₂-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリキサン基を示し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化4】



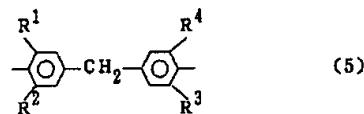
またはSを示す。]

【化5】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化6】

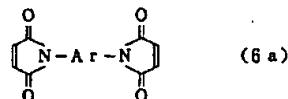


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【請求項3】 一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【請求項4】 下記一般式(6a)で表されるビスマリミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【化7】



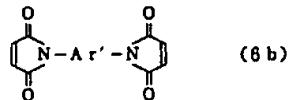
(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示す。)



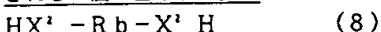
[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

【請求項5】 下記一般式(6b)で表されるビスマリミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

【化8】



(式中、 $A_{r'}$ は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)



[式中、 R_b は炭素数2~20のアルキレン基、 $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n-$ (ただし、 n は1~8の整数である。) で表されるエーテル鎖または $-R'-[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2-$ (ただし、 R' は炭素数1~10のアルキレン基または $-CH_2OC(H_3)_2-$ を示し、 m は1~20の整数である。) で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化9】



またはSを示す。]

【請求項6】 一般式(6a)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、 $N, N'-(4, 4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミド$ に代表されるビスマレイミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得られるポリマレイミド-ポリアミンは、含浸ワニス、積層板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一般に、これらのビスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好なものであるが、可撓性を付与させることが困難なものであり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂を溶解させることのできる溶媒としては、 N -メチル-2-ピロリドン及び N, N -ジメチルアセトアミド等の高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミド-ポリアミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている (1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献)。この文献には、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されているが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

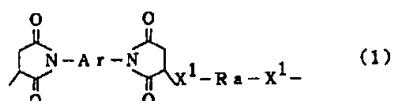
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

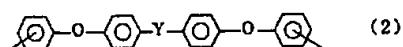
【課題を解決するための手段】 本発明の第一のポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】



[式中、 A_r は下記一般式(2)で表される二価の基を示し、 R_a はベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基を示す。) またはSを示す。]

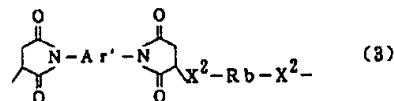
【化11】



(式中、Yは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(CH_3)_2-$ を示す。)

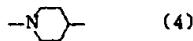
【0006】 本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(3)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化12】



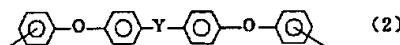
[式中、A_{r'}は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、R_bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_n-₋₍ただし、nは1~8の整数である。₎₋で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂、-R'-₋₍ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH₂OC₂H₅-₋₍を示し、mは1~20の整数である。₎₋で表されるジメチルシロキサン基を示し、X'はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化13】

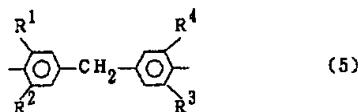


またはSを示す。]

【化14】

(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-または-C(CH₃)₂-を示す。)

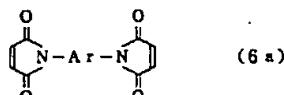
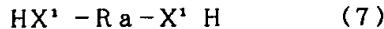
【化15】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式(3)で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式(6a)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

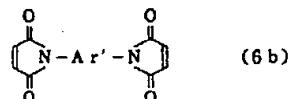
【化16】

(式中、A_rは一般式(2)で表される二価の基を示す。)

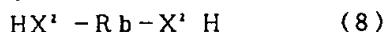
[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、下記一般式(6b)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化17】



(式中、A_{r'}は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)



[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_n-₋₍ただし、nは1~8の整数である。₎₋で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂、-R'-₋₍ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH₂OC₂H₅-₋₍を示し、mは1~20の整数である。₎₋で表されるジメチルシロキサン基を表し、X'はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化18】



またはSを示す。]

上記した第三のポリイミドは、一般式(6a)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX'及び一般式(3)におけるX'がNHであるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。

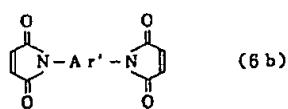
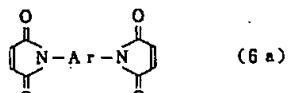
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6a)で表されるビスマレイミドは、式中のA_rが下記一

般式(2)で表されるものであり、また、一般式(6b)で表されるビスマレイミドは、式中のAr'が一般式(2)または一般式(5)で表されるものであり、ともにマレイミド基を分子内に2個有する化合物である。

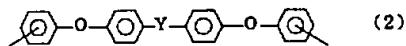
【0012】

【化19】



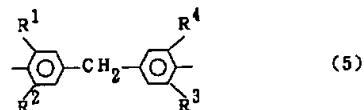
(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示し、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)

【化20】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化21】



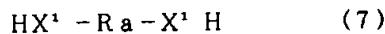
(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。)

【0013】上記のビスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。一般式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0014】また、一般式(5)で表されるビスマレイミドとしては、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブロビルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジソブロビルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブチルフェニル)メタ

ン、ビス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブロボキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジイソブロボキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブロキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-メトキシ-5-エトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

【0015】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、Raはベンゼン環を2～6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-CH₂-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO₂-、-C(C_H₃)-、-C(CF₃)-等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0016】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合がある。

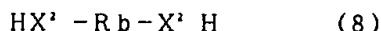
【0017】一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエトキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノ

ン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-(イソプロピリデン)ジアニリン、3, 3'-(イソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、ビス[2-(4-アミノフェニル)プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロブロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0018】また、一般式(7)で表される化合物が第2級ジアミンである具体例としては、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基X¹がメルカブト基であるジチオールとしては、3, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル、4, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0019】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオ

ールの2種類がある。



【式中、R_bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH_nCH_n(OCH₂CH₂)_m-（ただし、nは1~8の整数である。）で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂-R'-（ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH₂OC₆H₄-を示し、mは1~20の整数である。）で表されるジメチルシロキサン基を表し、X²はNH、NR（ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）、環の4位の炭素原子がR_bに結合している下記式(4)で示される基

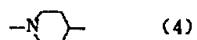
【化22】



またはSを示す。】

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X²がNHである第1級ジアミンの場合と、X²がNR（Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）である第2級ジアミンの場合と、X²が下記式(4)で示され、環の4位の炭素原子がR_bに結合している環状の第2級ジアミンの場合とがある。

【化23】



【0020】一般式(8)で表される化合物において、第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1, 8-ジアミノ-3, 6-ジオキサオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(10-アミノデシル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示される α , ω -ビス(3-アミノブロピル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。

H_nNCH₂CH₂CH₂[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂CH₂CH₂NH₂
(式中、nは3または7である。)

【0021】一般式(8)で表される化合物において、官能基X²がNRで表される第2級ジアミンとしては、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルプロピレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 4

ージアミノブタン、N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジメチルオクタメチレンジアミン、N, N'-ジメチルデカメチレンジアミン、N, N'-ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることができる。また、その官能基X²が環状の第2級ジアミンである具体例としては、1, 3-ジ(4-ビペリジル)ブロパン、1, 4-ジ(4-ビペリジル)ブタン、1, 6-ジ(4-ビペリジル)ヘキサン、1, 8-ジ(4-ビペリジル)オクタン、1, 10-ジ(4-ビペリジル)デカン等を挙げができる。さらに、一般式(8)で表される化合物において、官能基X²がメルカブト基であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

【0022】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000の範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自身の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶媒に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。なお、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex 80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0023】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリプチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、-10~200°C、好ましくは0~130°Cの温度範囲で1~48時間反応させることによって得ることができる。特に、ビスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はメイミドとの反応性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的の低温であることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒であるか、またはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸

トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイミドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成させることができない。また、これらの溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソブロバンノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロレン、ニトロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポリイミドを製造することができるが、必要に応じて、いずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させることによりポリイミドを製造することも可能である。

【0024】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロン、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の耐熱性を有するものである。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロパン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mLとを室温で導入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈殿を分離し、粉碎、洗浄及び乾燥させる工程を経ることにより、一般式(3)で表される構造単位からなるポリイミド(第二のポリイミド)34.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は

消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。

【0026】このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0027】実施例2

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例3

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイ

ミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例4

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例5

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0031】実施例6

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミド

と同様の結果を得た。

【0032】実施例7

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) と1, 6-ジメルカブトヘキサン7. 51g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35. 6g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例8

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン22. 12g (50ミリモル) とオクタメチレンジアミン7. 21g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例9

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン22. 12g (50ミリモル) とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7. 21g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25. 0g (収率85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1716 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例10

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 3-ジ(4-ビペリジル) プロパン9. 32g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30. 0g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 10-ジアミノデカン8. 62g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0g (収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例12

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル) メタン22. 12g (50ミリモル) と1, 3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12. 43g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32. 0g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1790 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0038】実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率9.6%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0039】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,6-ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルアミン1mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率9.4%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例15

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、反応温度を 100°C にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38.0g(収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビ

ロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、 100°C で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行ったために、フィルムを 180° に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0041】実施例16

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例17

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン14.12g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42.0g(収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例18

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミ

ノ-2, 5-ジメチルフェニル) メタン 12.7 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 41.0 g (収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例19

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル) メタン 15.5 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 44.0 g (収率10.0%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例20

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン 12.42 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 34.0 g (収率8.3%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0046】実施例21

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノベンズアニリド 11.37 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同

様の方法で第一のポリイミド 39.5 g (収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例22

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] ブロバン 20.53 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 48.0 g (収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例23

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン 17.23 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45.0 g (収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0049】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン 17.23 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール 250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミドを得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

0 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0 g（収率98%）を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル18.42 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド46.0 g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例26

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド43.0 g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン14.62 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45.0 g

(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。』

【0053】実施例28

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン8.71 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド37.0 g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル12.22 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0 g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例30

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53 g(50ミリモル)と3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル10.62 g(50ミリモル)及びm-クレゾール250 m^lとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33.0 g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び

1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例31

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン21.63g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0057】実施例32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン25.93g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹及び1780 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例33

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン27.83g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718 cm⁻¹及び1788 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミド

の吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例34

ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド28.03g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1720 cm⁻¹及び1790 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0060】実施例35

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン29.63g(50ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718 cm⁻¹及び1788 cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690 cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例36

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添

加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位からなるポリイミド(第三のポリイミド)42.0g(收率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレンオール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可携性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可携性を示した。

【0062】実施例37

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41.0g(收率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0063】実施例38

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4,4'-ジアミノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド37.0g(收率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0064】実施例39

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4,4'-ジアミノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド36.0g(收率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0065】

【表1】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
1	2.33	77	360
2	2.53	92	233
3	1.55	150	280
4	2.54	70	290
5	2.89	66	390
6	3.51	77	335
7	2.59	90	230
8	2.03	81	270
9	2.30	94	252
10	1.22	158	280
11	2.04	80	280
12	2.22	75	280
13	3.00	85	350
14	2.89	100	230
15	1.00	150	340
16	3.57	151	334
17	1.89	150	303
18	2.56	160	300
19	2.85	140	300
20	1.08	130	290
21	2.56	160	348
22	3.64	190	356
23	3.61	130	345
24	3.28	160	350
25	2.70	198	360

[表2]

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
26	2.89	192	314
27	2.73	156	320
28	2.29	202	382
29	1.33	160	320
30	2.01	160	330
31	1.89	180	325
32	2.56	160	320
33	2.22	120	300
34	2.34	120	270
35	2.47	110	280
36	5.01	142	243
37	3.80	100	356
38	4.39	124	356
39	3.54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex 80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析（窒素中、10°C/分で昇温）により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析（TGA）（窒素中、10°C/分で昇温）により測定したものである。

【0066】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)12月7日

【公開番号】特開平9-48852

【公開日】平成9年(1997)2月18日

【年通号数】公開特許公報9-489

【出願番号】特願平7-261029

【国際特許分類第6版】

C08G 73/12 NTH

【F1】

C08G 73/12 NTH

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

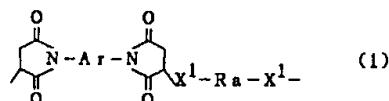
【書類名】明細書

【発明の名称】新規なポリイミド及びその製造方法

【特許請求の範囲】

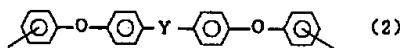
【請求項1】下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化1】



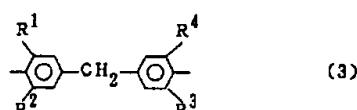
【式中、A_rは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、R_aはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。】

【化2】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化3】

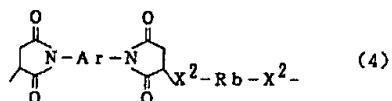


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1

~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【請求項2】下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000であるポリイミド。

【化4】



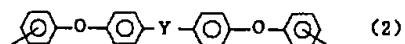
【式中、A_rは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、R_bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂、CH₂(OCH₃、CH₃)_n-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'--[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂、-R'--(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH₂OC₂H₄-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコン基を示し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化5】



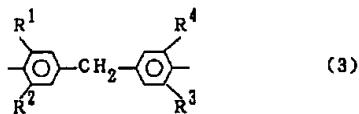
またはSを示す。】

【化6】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化7】

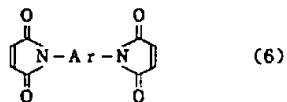


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。)

【請求項3】一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000～200,000であるポリイミド。

【請求項4】下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【化8】



(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

$HX^1 - Ra - X^1 H$ (7)

[式中、Raはベンゼン環を2～6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR（ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）またはSを示す。]

【請求項5】一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項2記載のポリイミドの製造方法。

$HX^2 - Rb - X^2 H$ (8)

[式中、Rbは炭素数2～20のアルキレン基、 $-CH_2-$ 、 $CH_2-(OCH_2-CH_2)_n-$ （ただし、nは1～8の整数である。）で表されるエーテル鎖または $-R'-[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2-$ （ただし、R'は炭素数1～10のアルキル基または $-CH_2OC(H)m-$ を示し、mは1～20の整数である。）で表されるジメチルシロキサン基を表し、X²はNH、NR（ただし、Rは炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す。）、

【化9】



またはSを示す。]

【請求項6】一般式(6)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、N,N'-(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミドに代表されるビスマレイミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得られるポリマレイミド-ポリアミンは、含浸ワニス、積層板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一般に、これらのビスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好なものであるが、可撓性を付与させることが困難なものであり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂を溶解させることのできる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミド等の高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミド-ポリアミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている（1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932～940頁及びその引用文献）。この文献には、ビスマ(4-マレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

【0004】

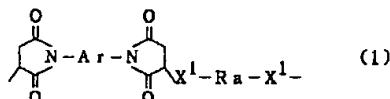
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミ

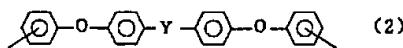
ドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】



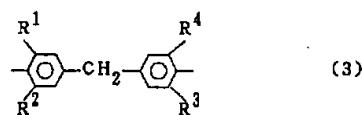
[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

【化11】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

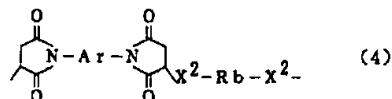
【化12】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(4)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化13】



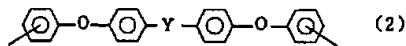
[式中、Arは下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂-CH₂-(OCH₂-CH₂)-...-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₃-O]-Si(CH₃)₃、-R'-...-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または-CH₂-O-C(H)-H、-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコン基を示し、X²はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)。

【化14】



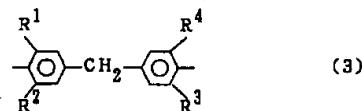
またはSを示す。]

【化15】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化16】

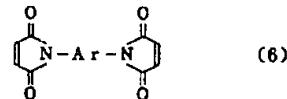


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

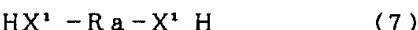
【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位を任意の割合で含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式(4)で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化17】

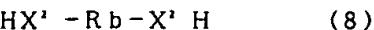


(式中、Arは一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)



[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)またはSを示す。]

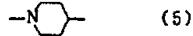
【0009】上記した第二のポリイミドは、一般式(6)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。



[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH₂-CH₂-(OCH₂-CH₂)-...-(nは1~8の整数で

ある。)で表されるエーテル鎖または $-R' - [Si(CH_3)_2 O] Si(CH_3)_2 - R'$ (ただし、 R' は炭素数1~10のアルキル基または $-CH_2 OC_6H_4 H_2$ を示し、 m は1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化18】



またはSを示す。]

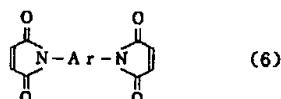
上記した第三のポリイミドは、一般式(6)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)における X^1 及び一般式(4)における X^1 が NH であるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。

【0011】

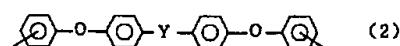
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6)で表されるビスマレイミドは、式中の A_r が下記一般式(2)または下記一般式(3)で表されるものであり、マレイミド基を分子内に2個有する化合物である。

【化19】



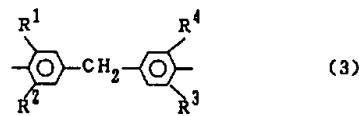
(式中、 A_r は一般式(2)及び一般式(3)で表される二価の基を示す。)

【化20】



(式中、 Y は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ を示す。)

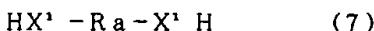
【化21】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0012】上記のビスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。 A_r が一般式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(p -マレイミドフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(m -マレイミドフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。また、 A_r が一般式(3)で表されるビスマレイミドとしては、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3-メチル-5-エチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジソブロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3, 5-ジブロボキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3-メトキシ-5-エトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

【0013】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカプト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、 R_a はベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、 X^1 は NH 、 NR (ただし、 R は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。) またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性を向上させるためには、一般式(7)中の R_a は、特に2個以上のベンゼン環が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(C$

H_3), $-$, $-C(CF_3)$, $-$ 等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

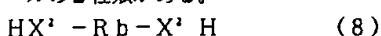
【0014】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、 X^1 がNHである第1級ジアミンの場合と、 X^1 がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合がある。

【0015】一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエトキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-(イソプロピリデン)ジアニリン、3, 3'-（イソプロピリデン）ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、ビス[2-(4-アミノフェニル)プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-(アミノフェノキシ)ビフェニル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ブロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル]スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、

4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0016】また、一般式(7)で表される化合物が第2級ジアミンである具体例としては、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基 X^1 がメルカブト基であるジチオールとしては、3, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル、4, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

【0017】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、 R_b は炭素数2~20のアルキレン基、 $-CH_2, CH_2(OCH_2)CH_2, \dots$ (ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または $-R' - [Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2 - R'$ (ただし、 R' は炭素数1~10のアルキル基または $-CH_2OC_6H_4H_2$ を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシリコサン基を表し、 X^1 はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)、

【化22】



またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、 X^1 がNHである第1級ジアミンの場合と、 X^1 がNR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合と、 X^1 が下記式(5)である環状の第2級ジアミンの場合とがある。

【化23】



【0018】一般式(8)で表される化合物において、第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノ-3,6,9-トリオキサウンデカン、1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(10-アミノデシル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示される α , ω -ビス(3-アミノブロビル)ポリジメチルジシロキサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。

$H_2NCH_2CH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
(式中、nは3または7である。)

【0019】一般式(8)で表される化合物において、官能基X'がNRで表される第2級ジアミンとしては、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルプロピレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルオクタメチレンジアミン、N,N'-ジメチルデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルドデカメチレンジアミン等を挙げることができる。また、その官能基X'が環状の第2級ジアミンである具体例としては、1,3-ジ(4-ビペリジル)ブロパン、1,4-ジ(4-ビペリジル)ブタン、1,6-ジ(4-ビペリジル)ヘキサン、1,8-ジ(4-ビペリジル)オクタン、1,10-ジ(4-ビペリジル)デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8)で表される化合物において、官能基X'がメルカブト基であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオール」に置き換えたものを挙げることができる。

【0020】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000の範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自身の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。な

お、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex 80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0021】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリプチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、-10~200°C、好ましくは0~130°Cの温度範囲で1~48時間反応させることによって得ることができる。特に、ビスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温であることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒であるか、またはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリド等の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイミドの反応が制御できることから、不溶性のポリイミドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成させることができない。また、これらの溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、ニトロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポリイミドを製造することができるが、必要に応じて、いずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させることによりポリイミドを製造することも可能である。

【0022】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリド等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、

p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソホロン、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグラム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の耐熱性を有するものである。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを室温で導入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈澱を分離し、粉碎、洗浄及び乾燥させる工程を経ることにより、一般式(4)で表される構造単位からなるポリイミド(第二のポリイミド)34.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。

【0024】このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグラム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0025】実施例2

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹

に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0026】実施例3

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1710cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0027】実施例4

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例5

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1717cm⁻¹及び1789cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の

二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例6

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン2.8, 5.3g(50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率9.8%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例7

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン2.8, 5.3g(50ミリモル)と1, 6-ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.6g(収率9.9%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0031】実施例8

ビス(4-マレイイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン2.2, 1.2g(50ミリモル)とオクタメレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率9.5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二

重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例9

ビス(4-マレイイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン2.2, 1.2g(50ミリモル)とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25.0g(収率8.5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1716 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例10

ビス(4-マレイイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン2.2, 1.2g(50ミリモル)と1, 3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率9.5%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例11

ビス(4-マレイイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン2.2, 1.2g(50ミリモル)と1, 10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率9.1%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温

度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例12

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1790 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,6-ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルアミン1mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、

その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0038】実施例15

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、反応温度を 100°C にした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレン、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、 100°C で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0039】実施例16

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試

験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例17

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル) メタン14. 12 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0041】実施例18

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル) メタン12. 7 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41. 0 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例19

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル) メタン15. 5 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44. 0 g (収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に

実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例20

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン12. 42 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34. 0 g (収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例21

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノベンズアニリド11. 37 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39. 5 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例22

2, 2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル) ブロバン28. 53 g (50ミリモル) と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブロバン20. 53 g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250 mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果

を得た。

【0046】実施例23

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45.0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17.23 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45.0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ピフェニル 18.42 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 46.0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、

実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0049】実施例26

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14.62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 43.0 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14.62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45.0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例28

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28.53 g (50ミリモル) と 9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ) フルオレン 8.71 g (5.0ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml を用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 37.0 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 12. 22 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 38. 0 g (収率 93%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0053】実施例 30

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル 10. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 33. 0 g (収率 84%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例 31

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) とビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン 21. 63 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 49. 0 g (収率 97%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例 32

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロブロパン 25. 93 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 52. 0 g (収率 95%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例 33

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフエノン 27. 83 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブロバン 20. 53 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 47. 0 g (収率 97%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1718 cm⁻¹ 及び 1788 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0057】実施例 34

ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド 28. 03 g (50ミリモル) と 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ブロバン 20. 53 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例 15 と同様の方法で第一のポリイミド 47. 5 g (収率 98%) を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1720 cm⁻¹ 及び 1790 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表 2 に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例 15 で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例 15 で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例 35

4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ) ベンゾフ

エノン 29.63 g (50ミリモル)と2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル] プロパン 20.53 g (50ミリモル)及びm-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 49.0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1788 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例36

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン 28.53 g (50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 6.21 g (25ミリモル)とをm-クレゾール 250 ml 中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン 10.26 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド 42.0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、 100°C で10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に

折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0060】実施例37

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン 28.53 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン 4.56 g (25ミリモル)とをm-クレゾール 250 ml 中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2, 2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン 10.26 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド 41.0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例38

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン 28.53 g (50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロビル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 6.21 g (25ミリモル)とをm-クレゾール 250 ml 中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 4.96 g (25ミリモル)を添加して 100°C で4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド 37.0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0062】実施例39

2, 2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン 28.53 g (50ミリモル)と1, 8-ジメルカブト-3, 6-ジオキサオクタン 4.56 g (25ミリモル)とをm-クレゾール 250 ml 中に導入し、室

温において4時間反応させた後、更に4, 4'-ジアミノジフェニルメタン4. 96 g (25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することにより得られた沈澱を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド36. 0 g (収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0063】

【表1】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
1	2. 33	77	360
2	2. 53	92	233
3	1. 55	150	280
4	2. 54	70	290
5	2. 89	66	390
6	3. 51	77	335
7	2. 59	90	230
8	2. 03	81	270
9	2. 30	94	252
10	1. 22	158	280
11	2. 04	80	280
12	2. 22	75	280
13	3. 00	85	350
14	2. 89	100	230
15	1. 00	150	340
16	3. 57	151	334
17	1. 89	150	303
18	2. 56	160	300
19	2. 85	140	300
20	1. 08	130	290
21	2. 56	160	348
22	3. 64	190	356
23	3. 61	130	345
24	3. 28	180	350
25	2. 70	198	360

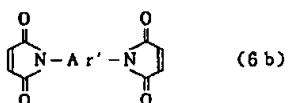
【表2】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
26	2. 89	192	314
27	2. 73	156	320
28	2. 29	202	362
29	1. 33	160	320
30	2. 01	160	330
31	1. 89	130	325
32	2. 56	160	320
33	2. 22	120	300
34	2. 34	120	270
35	2. 47	110	280
36	5. 01	142	243
37	3. 80	100	356
38	4. 39	124	356
39	3. 54	100	344

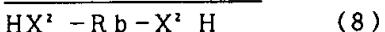
表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex 80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析（窒素中、10°C/分で昇温）により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析（TGA）（窒素中、10°C/分で昇温）により測定したものである。

【0064】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかのように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。



(式中、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)



[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、 $-CH_2CH_2(OCH_3, CH_3)_n$ （ただし、nは1~8の整数である。）で表されるエーテル鎖または $-R' - [Si(CH_3)_2O]_m Si(CH_3)_2 - R'$ （ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または $-CH_2OC(H_3)_2-$ を示し、mは1~20の整数である。）で表されるジメチルシロキサン基を表し、 X^2 はNH、NR（ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化9】



またはSを示す。]

【請求項6】一般式(6a)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物と、活性水素の存在下で反応させることを特徴とする請求項3記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤に可溶であり、かつ低温成形性に優れた新規なポリイミド及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、 $N, N'-(4, 4'-メチレンジフェニレン)$ ビスマレイミドに代表されるビスマレイミド化合物を重合体原料として製造されるポリマレイミド系樹脂は、耐熱性に優れていることが知られている。ビスマレイミド化合物の単独重合体であるポリマレイミド及びそれとアミン類とを共重合させることにより得られるポリマレイミド-ポリアミンは、含浸ワニス、積層板、成型品等として広範囲の分野に用いられている。一般に、これらのビスマレイミド系樹脂は、耐熱性の良好なものであるが、可撓性を付与させることが困難なものであり、しかも硬化前の融点が高いために、溶液状態で使用する必要がある。ところが、ビスマレイミド系樹脂を溶解させることのできる溶媒としては、 N -メチル-2-ピロリドン及び N, N -ジメチルアセトアミド等の高沸点の特殊な溶媒に限られていることから、最近では広範な溶媒に溶解性を有するビスマレイミド化合物が合成されてきている。しかしながら、このような溶媒に溶解性の優れたビスマレイミド化合物を用いて合成された

従来のポリマレイミド樹脂及びポリマレイミド-ポリアミン樹脂は、不溶不融の樹脂であって、その加工性に劣るものであり、特に、自立性の可撓性を有するフィルム形成能が著しく低いという問題があった。

【0003】一方、ビスマレイミドと種々のジアミンやジチオールとを反応させることにより得られる、いわゆるマイケル重付加物に関する研究が数多くなされている（1985年発行「有機合成化学」第43巻第10号第932~940頁及びその引用文献）。この文献には、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンと多くのジアミンやジチオールとの反応生成物が紹介されているが、低沸点の非アミド系溶剤に溶解するものは殆んど存在しない。その中には、低沸点の非アミド系溶剤に溶解する脂肪族ビスマレイミドから合成されたポリイミドが例示されてはいるが、この脂肪族ビスマレイミドは、合成時の収率が極めて低いために工業的に使用することは困難であるという問題がある。

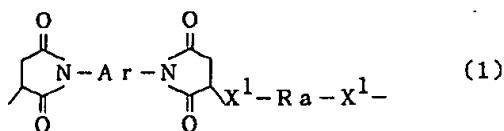
【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来の技術における上記した問題点を解決するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、広範な有機溶剤に溶解するとともに、耐熱性に優れ、自立性で可撓性のあるフィルム形成能を有する新規なポリイミド及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

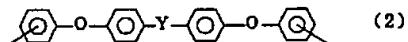
【課題を解決するための手段】本発明の第一のポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化10】



[式中、Arは下記一般式(2)で表される二価の基を示し、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を示し、 X^1 はNH、NR（ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）またはSを示す。]

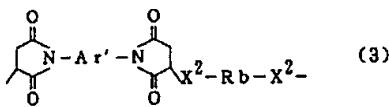
【化11】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、または-C(CH₃)₂-を示す。)

【0006】本発明の第二のポリイミドは、下記一般式(3)で表される構造単位からなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。

【化12】



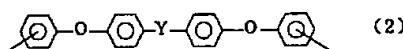
[式中、Ar'は下記一般式(2)または下記一般式(5)で表される二価の基を示し、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH_nCH_n(OCH_nCH_n)_m-_n-(ただし、nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂、-R'-_n-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH_nOC_nH_m-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を示し、X²はNH、NR(Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化13】



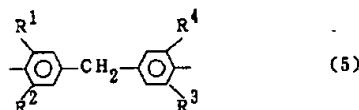
またはSを示す。]

【化14】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化15】

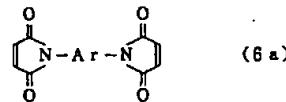


(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

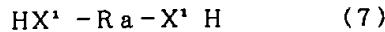
【0007】本発明の第三のポリイミドは、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位を含有してなり、数平均分子量が4,000~200,000のポリイミドである。このポリイミドの場合、一般式(3)で表される構造単位の比率を高くすることにより、ポリイミドのガラス転移温度を低下させることができる。

【0008】上記した第一のポリイミドは、下記一般式(6a)で表されるビスマレイミドと下記一般式(7)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化16】



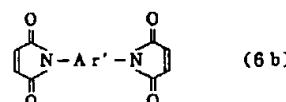
(式中、Ar'は一般式(2)で表される二価の基を示す。)



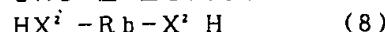
[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

【0009】上記した第二のポリイミドは、下記一般式(6b)で表されるビスマレイミドと下記一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【化17】



(式中、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)



[式中、Rbは炭素数2~20のアルキレン基、-CH_nCH_n(OCH_nCH_n)_m-_n-(nは1~8の整数である。)で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂、-R'-_n-(ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH_nOC_nH_m-を示し、mは1~20の整数である。)で表されるジメチルシロキサン基を表し、X²はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)、環を構成する窒素原子がコハク酸イミド環に直結する下記式(4)で示される基

【化18】



またはSを示す。]

上記した第三のポリイミドは、一般式(6a)で表されるビスマレイミドと一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物とを、活性水素の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0010】本発明の第一のポリイミド、第二のポリイミド及び第三のポリイミドは、通常、いずれも可溶性の熱可塑性の樹脂として使用することが可能である。また、その中で、一般式(1)におけるX¹及び一般式(3)におけるX²がNHであるときには、ポリイミド鎖中の第2級アミノ基がマレイミド、酸無水物、イソシアート、エポキシ等との反応性に富むことから、反応性のポリイミド樹脂、熱硬化性のポリイミド樹脂、光硬

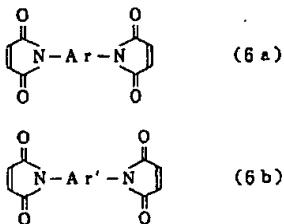
化性のポリイミド樹脂としても使用することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの基本的な構造単位を構成する下記一般式(6a)で表されるビスマレイミドは、式中のArが下記一般式(2)で表されるものであり、また、一般式(6b)で表されるビスマレイミドは、式中のAr'が一般式(2)または一般式(5)で表されるものであり、ともにマレイミド基を分子内に2個有する化合物である。

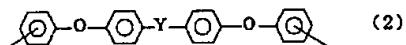
【0012】

【化19】



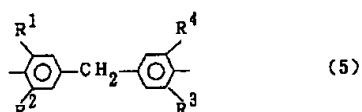
(式中、Arは一般式(2)で表される二価の基を示し、Ar'は一般式(2)または一般式(5)で表される二価の基を示す。)

【化20】



(式中、Yは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-または-C(CH₃)₂-を示す。)

【化21】



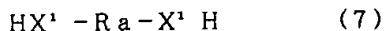
(式中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

【0013】上記のビスマレイミドとしては、具体的には、次のようなものを挙げることができる。一般式(2)で表されるビスマレイミドとしては、4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0014】また、一般式(5)で表されるビスマレイ

ミドとしては、ビス(4-マレイミド-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジブチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-メチル-5-エチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジメトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジエトキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジプロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジイソプロポキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-ジブロキシフェニル)メタン、ビス(4-マレイミド-3,5-メトキシ-5-エトキシフェニル)メタン等が挙げられる。

【0015】また、本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドの他の基本的な構造単位を構成する下記一般式(7)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジチオールの2種類がある。



[式中、Raはベンゼン環を2~6個有する二価の基を表し、X¹はNH、NR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)またはSを示す。]

一般式(7)で表される化合物を用いて合成されるポリイミドにおいて、溶剤に対する溶解性向上させるためには、一般式(7)中のRaは、特に2個以上のベンゼン環が-O-、-S-、-CH₂-、-C(=O)-、-CONH-、-COO-、-SO₂-、-C(C_H)₂-、-C(CF₃)₂-等で直鎖状に結合し、しかもメタ位またはパラ位で連結されているものであることが好ましい。また、これらの各ベンゼン環の水素は、適宜置換基で置換されていてもよい。

【0016】一般式(7)で表される化合物中の両末端がアミノ基であるジアミン化合物としては、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR(ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。)である第2級ジアミンの場合がある。

【0017】一般式(7)で表される化合物が第1級ジアミンである具体例としては、3,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-2,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチ

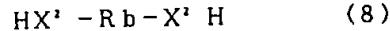
ルフェニル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエトキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-（イソプロピリデン）ジアニリン、3, 3'-（イソプロピリデン）ジアニリン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、ビス[2-(4-アミノフェニル)プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)ビフェニル、ビス(アミノフェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン等が挙げられ、これらは混合して用いることも可能である。

【0018】また、一般式(7)で表される化合物が第2級ジアミンである具体例としては、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンズアニリド、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3'-ジ(N-メチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができる。一方、一般式(7)で表される化合物において、官能基X'がメルカブト基であるジオールとしては、3, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル、4, 4'-ジメルカブトジフェニルエーテル等のほか、上記に例示した第1級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メ

ルカブト」に置き換えたものまたは「アミノ」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

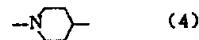
【0019】本発明のポリイミドにおいて、ポリイミドのさらに他の基本的な構造単位を構成する下記一般式

(8)で表される化合物としては、両末端がアミノ基であるジアミンまたは両末端がメルカブト基であるジオールの2種類がある。



[式中、R_bは炭素数2~20のアルキレン基、-CH_nCH_n(OCH₂CH₂)_m-（ただし、nは1~8の整数である。）で表されるエーテル鎖または-R'-[Si(CH₃)₂O]_mSi(CH₃)₂-R'（ただし、R'は炭素数1~10のアルキレン基または-CH₂OC₆H₄H₂-を示し、mは1~20の整数である。）で表されるジメチルシリコサン基を表し、X¹はNH、NR（ただし、Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）、環の4位の炭素原子がR_bに結合している下記式(4)で示される基

【化22】



またはSを示す。]

両末端がアミノ基であるジアミン化合物には、X¹がNHである第1級ジアミンの場合と、X¹がNR（Rは炭素数1~4のアルキル基を示す。）である第2級ジアミンの場合と、X¹が下記式(4)で示され、環の4位の炭素原子がR_bに結合している環状の第2級ジアミンの場合がある。

【化23】



【0020】一般式(8)で表される化合物において、第1級ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジ(アミノエチル)エーテル、1, 8-ジアミノ-3, 6-ジオキサオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノ-3, 6, 9-トリオキサンデカン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(10-アミノデシル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン及び下記構造式で示される α , ω -ビス(3-アミノブロピル)ポリジメチルシリコサン等が挙げられ、これらを混合して用いることも可能である。

H₂NCH₂CH₂CH₂[Si(CH₃)₂O]_mS

$i(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
(式中、 n は3または7である。)

【0021】一般式(8)で表される化合物において、官能基 X^2 がNRで表される第2級ジアミンとしては、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルプロビレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジメチルオクタメチレンジアミン、N,N'-ジメチルデカメチレンジアミン、N,N'-ジメチルヘキサデカメチレンジアミン等を挙げることができる。また、その官能基 X^2 が環状の第2級ジアミンである具体例としては、1,3-ジ(4-ビペリジル)ブロバン、1,4-ジ(4-ビペリジル)ブタン、1,6-ジ(4-ビペリジル)ヘキサン、1,8-ジ(4-ビペリジル)オクタン、1,10-ジ(4-ビペリジル)デカン等を挙げることができる。さらに、一般式(8)で表される化合物において、官能基 X^2 がメルカブト基であるジチオールとしては、上記に例示した第1級ジアミン及び第2級ジアミンにおいて、「アミノ」を「メルカブト」に置き換えたもの、または「アミン」を「チオール」に置き換えたものを挙げができる。

【0022】本発明における第一のポリイミドないし第三のポリイミドは、それぞれ上記した原料等を用いて製造される新規ポリイミドであって、いずれも数平均分子量が4,000~200,000の範囲であることが必要であり、好ましくは、8,000~100,000の範囲のものである。その数平均分子量が4,000未満の場合には、成膜性が不十分であり、膜が形成されても膜自身の耐熱性が劣るものとなる。一方、数平均分子量が200,000を越えて大きい場合は、有機溶剤に対する溶解性が悪く、また、仮に溶剤に溶解しても、その溶液の粘度が高いために加工性が困難なものとなる。なお、本発明でいう数平均分子量は、ゲルバーメーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値であり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムとしてShodex 80M×2を使用し、ポリスチレン換算により算出したものである。

【0023】次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明のポリイミドは、いずれもビスマレイミド化合物とジアミン、ジチオールまたはそれらの混合物とを、有機溶媒中、必要に応じてトリプチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン系触媒(反応物の20重量部以下)の存在下、-10~200°C、好ましくは0~130°Cの温度範囲で1~48時間反応させることによって得ることができる。特に、ビスマレイミド化合物と反応させるジアミン類ないしジチオール類が、一般式(8)で表されるような脂肪族系化合物である場合には、脂肪族系ジアミン等はマレイミドとの反応性が高いために、反応温度は0~50°Cの比較的低温で

あることが好ましい。上記反応に用いる有機溶媒としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のプロトン性のフェノール系溶媒であるか、またはN-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等の酸を、非プロトン性極性溶媒100重量部に対し1~100重量部添加したもの等が挙げられる。これらの活性水素を有する有機溶媒が反応系内に存在しない場合、ビスマレイミドの反応が制御できることから、不溶性のポリイミドのみが合成されることとなり、本発明の目的を達成させることができない。また、これらの溶媒に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロレン、ニトロベンゼン等を混合して用いることも可能である。本発明においては、ビスマレイミドとジアミンまたはジチオールとの反応は等モルで行うことにより、高重合度のポリイミドを製造することができるが、必要に応じて、いずれか一方が10モル%以下の過剰量を用いて反応させることによりポリイミドを製造することも可能である。

【0024】本発明で得られるポリイミド樹脂は、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒、イソヒドロキシロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の広範囲の有機溶媒に溶解するものであり、また、ガラス転移温度が低く、低温成形性に優れており、更に200°C程度の耐熱性を有するものである。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を備えたフラスコに、2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)ブロバン28.53g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mLとを室温で導入し、6時間攪拌を続けた。次いで、得られたポリイミドワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈澱を分離し、粉碎、洗浄及び乾燥させる工程

を経ることにより、一般式(3)で表される構造単位からなるポリイミド(第二のポリイミド)34.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、マレイイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。

【0026】このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルビトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0027】実施例2

2,2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とN,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7.21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド33.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0028】実施例3

2,2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9.32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率92%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ

ミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0029】実施例4

2,2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,10-ジアミノデカン8.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0030】実施例5

2,2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン12.43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド40.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1717cm^{-1} 及び 1789cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0031】実施例6

2,2-ビス(p-マレイイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド37.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715cm^{-1} 及び 1785cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイ

基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0032】実施例7

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28. 53g(50ミリモル)と1, 6-ジメルカブトヘキサン7. 51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド35. 6g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0033】実施例8

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12g(50ミリモル)とオクタメチレンジアミン7. 21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0034】実施例9

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12g(50ミリモル)とN, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン7. 21g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド25. 0g(収率85%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1716 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始

吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0035】実施例10

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12g(50ミリモル)と1, 3-ジ(4-ビペリジル)プロパン9. 32g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30. 0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1710 cm^{-1} 及び 1780 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0036】実施例11

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12g(50ミリモル)と1, 10-ジアミノデカン8. 62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28. 0g(収率91%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} 及び 1785 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0037】実施例12

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22. 12g(50ミリモル)と1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン12. 43g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド32. 0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718 cm^{-1} 及び 1790 cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始

温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0038】実施例13

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,8ジメルカブト-3,6ジオキサオクタン9.11g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを、触媒としてトリエチルアミン1mlを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド30.0g(収率96%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0039】実施例14

ビス(4-マレイミド-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン22.12g(50ミリモル)と1,6ジメルカブトヘキサン7.51g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを触媒として、トリエチルアミン1mlとを用いて、実施例1と同様の方法で第二のポリイミド28.0g(収率94%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹及び1785cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例1で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例1で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0040】実施例15

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と3,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、反応温度を100°Cにした以外は実施例1と同様の方法で、一般式(1)で表される構造単位からなるポリイミド(第一のポリイミド)38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合

に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレンオール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0041】実施例16

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と4,4'-ジアミノジフェニルメタン9.91g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド38.0g(収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0042】実施例17

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス(4-アミノ-2-エチル-5-メチルフェニル)メタン14.12g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド42.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705cm⁻¹及び1780cm⁻¹に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する690cm⁻¹の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと

同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0043】実施例18

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジメチルフェニル) メタン12. 7g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド41. 0g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0044】実施例19

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) とビス(4-アミノ-2, 5-ジエチルフェニル) メタン15. 5g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド44. 0g (収率100%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0045】実施例20

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン12. 42g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド34. 0g (収率83%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

たポリイミドと同様の結果を得た。

【0046】実施例21

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) と4, 4'-ジアミノベンズアニリド11. 37g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド39. 5g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0047】実施例22

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20. 53g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド48. 0g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0048】実施例23

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) プロパン28. 53g (50ミリモル) と1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン17. 23g (50ミリモル) 及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド45. 0g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

結果を得た。

【0049】実施例24

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル) イソプロピル] ベンゼン 17. 23 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0050】実施例25

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ピフェニル 18. 42 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 46. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表1に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0051】実施例26

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 43. 0 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0052】実施例27

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン 14. 62 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 45. 0 g (収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0053】実施例28

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ) フルオレン 8. 71 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 37. 0 g (収率99%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0054】実施例29

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブロバン 28. 53 g (50ミリモル) と 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノピフェニル 12. 22 g (50ミリモル) 及び m-クレゾール 250 ml とを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド 8. 0 g (収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1705 cm⁻¹ 及び 1780 cm⁻¹ に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690 cm⁻¹ の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可携性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可携性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0055】実施例30

2, 2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル) ブ

ロパン28.53g(50ミリモル)と3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル10.62g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド33.0g(収率84%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0056】実施例31

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)とビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン21.63g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0057】実施例32

2,2-ビス(p-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン25.93g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド52.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0058】実施例33

4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン27.83g(50ミリモル)と2,2-ビス

[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.0g(収率97%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718cm^{-1} 及び 1788cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0059】実施例34

ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド28.03g(50ミリモル)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド47.5g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1720cm^{-1} 及び 1790cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0060】実施例35

4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゾフェノン29.63g(50ミリモル)と2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g(50ミリモル)及びm-クレゾール250mlとを用いて、実施例15と同様の方法で第一のポリイミド49.0g(収率98%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1718cm^{-1} 及び 1788cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例15で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例15で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0061】実施例36

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)ブ

ロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、一般式(1)で表される構造単位及び一般式(3)で表される構造単位からなるポリイミド(第三のポリイミド)42.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。このポリイミドの有機溶媒による溶解性は、ポリイミド濃度を5重量%とし、室温において溶解状態を観察することにより確認した。その結果、このポリイミドは、N-メチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール、シクロヘキサン、カルピトールアセテート、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)及びクロロホルムの各溶媒に可溶であった。このポリイミドをTHF中の濃度が20重量%となるように溶解させ、得られたワニスをガラス板上に流延した後、100°Cで10分乾燥すると、自立性の強靭なフィルムが得られた。このポリイミドフィルムの可撓性試験を行うために、フィルムを180度に折り曲げたところ、フィルムは割れることなく良好な可撓性を示した。

【0062】実施例37

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に2,2-ビス(p-アミノフェノキシフェニル)プロパン10.26g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド41.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。

その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0063】実施例38

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン6.21g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4,4'-ジアミノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド37.0g(収率93%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0064】実施例39

2,2-ビス(m-マレイミドフェノキシフェニル)プロパン28.53g(50ミリモル)と1,8-ジメルカブト-3,6-ジオキサオクタン4.56g(25ミリモル)とをm-クレゾール250ml中に導入し、室温において4時間反応させた後、更に4,4'-ジアミノジフェニルメタン4.96g(25ミリモル)を添加して100°Cで4時間反応させた。得られたポリイミドワニスをメタノール中に注入することによって得られた沈殿を分離し、次いで粉碎、洗浄及び乾燥させることにより、第三のポリイミド36.0g(収率95%)を得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1705cm^{-1} 及び 1780cm^{-1} に典型的なコハク酸イミドの吸収が認められ、また、マレイミド基の二重結合に由来する 690cm^{-1} の吸収は消失していた。また、その分子量、ガラス転移点及び熱分解開始温度も測定した。それらの結果を表2に示す。得られたポリイミドについて、その溶解性試験及び可撓性試験を実施例36で行ったと同様に実施したところ、このポリイミドの溶解性及び可撓性は、実施例36で得たポリイミドと同様の結果を得た。

【0065】

【表1】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
1	2.33	77	360
2	2.53	92	238
3	1.55	150	280
4	2.54	70	290
5	2.89	66	390
6	3.51	77	335
7	2.59	90	230
8	2.03	81	270
9	2.30	94	252
10	1.22	158	280
11	2.04	80	280
12	2.22	75	280
13	3.00	85	350
14	2.89	100	230
15	1.00	150	340
16	3.57	151	334
17	1.89	150	303
18	2.56	160	300
19	2.85	140	300
20	1.08	130	290
21	2.56	160	348
22	3.64	190	356
23	3.61	130	345
24	3.28	160	350
25	2.70	198	360

【表2】

実施例	数平均分子量 ($\times 10^4$)	ガラス転移点 (°C)	熱分解開始温度 (°C)
26	2.89	192	314
27	2.73	156	320
28	2.28	202	362
29	1.33	160	320
30	2.01	160	330
31	1.89	130	325
32	2.56	160	320
33	2.22	120	300
34	2.34	120	270
35	2.47	110	280
36	5.01	142	243
37	3.80	100	356
38	4.39	124	356
39	3.54	100	344

表1および表2中、分子量測定は、GPCによる数平均分子量を測定したものであり、テトラヒドロフランを溶離液とし、カラムはShodex 80M×2を使用して行った。分子量値は、ポリスチレン換算によるものである。ガラス転移点は、DSCによる示差熱分析（窒素中、10°C/分で昇温）により測定し、また、熱分解開始温度は、熱重量分析（TGA）（窒素中、10°C/分で昇温）により測定したものである。

【0066】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、上記した試験結果等から明らかなように、低沸点溶媒から高沸点溶媒にわたる各種の広範な有機溶媒に溶解するばかりでなく、その溶解度も高いことから成型加工し易いという利点を有し、しかも低いガラス転移温度を有しながらも耐熱性に優れた樹脂である。したがって、本発明で得られるポリイミド樹脂は、ワニス、成型品、接着剤及び構造材料等の広い分野において利用することが可能である。